

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/001133

International filing date: 27 January 2005 (27.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-024031
Filing date: 30 January 2004 (30.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 28 April 2005 (28.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

07. 3. 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 1 月 3 0 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 2 4 0 3 1

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

J P 2 0 0 4 - 0 2 4 0 3 1

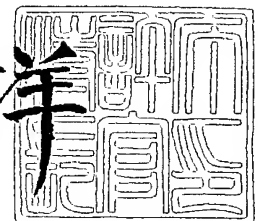
出 願 人
Applicant(s): 三洋化成工業株式会社
木田 博之



2 0 0 5 年 4 月 1 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願
【整理番号】 P2388
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 E02B 3/04
【発明者】
 【住所又は居所】 京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三洋化成工業株式会社内
 【氏名】 銭谷 幸雄
【発明者】
 【住所又は居所】 富山県高岡市野村 1 6 3 6 番地の 4
 【氏名】 木田 博之
【特許出願人】
 【識別番号】 000002288
 【氏名又は名称】 三洋化成工業株式会社
【特許出願人】
 【識別番号】 502034556
 【氏名又は名称】 木田 博之
【代理人】
 【識別番号】 100091683
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 ▲吉▼川 俊雄
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 021360
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

粉末状及び／又は粒状の下記吸水性樹脂（A）を封入してなり、吸水膨潤した際に上面及び下面が略平面状を示してなることを特徴とする土嚢袋。

吸水性樹脂：平均粒子径が $100 \sim 850 \mu\text{m}$ 、膨潤速度が50秒以下、吸水量が $20 \sim 1,000 \text{ g/g}$ 、保水量／吸水量が $0.55 \sim 1.00$ 、及びゲル弾性率が $2 \times 10^3 \sim 12 \times 10^3 \text{ N/m}^2$ である吸水性樹脂。

【請求項 2】

前記（A）の水可溶性成分含量が30質量％以下、残存水溶性単量体量が500ppm以下であることを特徴とする請求項1記載の土嚢袋。

【請求項 3】

前記（A）の耐湿ブロッキング性が9％以下である請求項1又は2記載の土嚢袋。

【請求項 4】

前記土嚢袋が吸水膨潤した際に直方状又は立方状の形状を示してなることを特徴とする請求項1～3の何れか記載の土嚢袋。

【請求項 5】

前記土嚢袋を水に漬け、吸水膨潤させて重量が20kg増加するまでの時間が5分以下であることを特徴とする土嚢袋。

【書類名】明細書

【発明の名称】土嚢袋

【技術分野】

【0001】

本発明は水害時に使用される土嚢袋に関する。さらに詳しくは、素早く膨潤し、吸水膨潤した後安定した状態で積み重ねることができ、且つ積み重ねた時に水漏れが少なく、使用前の持ち運びが容易な土嚢袋に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、洪水や水災害等の際に水や土砂の侵入を防ぐために応急処置的に土嚢が用いられているが、近年土砂を詰めた袋からなる土嚢に替わり、取り扱い易さや保管し易さから水膨潤性吸水性樹脂を通水性のある袋に詰め、使用時に吸水により、ゲル化、膨潤させて用いる種々の土嚢代替品が考案されている（例えば、特許文献1）。

【特許文献1】特開2000-303424号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

しかしながら、これらの土嚢代替品を積み重ねて水を堰き止めると、多量の水が押し寄せてきた場合には積み重ねた状態が安定でなく、土嚢がくずれたり、膨潤した土嚢と土嚢との隙間から水が漏れたりするという問題があった。素早く吸水膨潤して使い勝手がよく、積み重ねた状態で安定で、土嚢と土嚢との隙間から水が漏れにくい土嚢が求められていた。

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明者らは上記問題点を改善した吸水性樹脂入りの土嚢袋を得るべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。

即ち本発明は、粉末状及び／又は粒状の下記吸水性樹脂（A）を封入してなり、吸水膨潤した際に上面及び下面が略平面状を示してなることを特徴とする土嚢袋である。

吸水性樹脂：平均粒子径が $100 \sim 850 \mu\text{m}$ 、膨潤速度が50秒以下、吸水量が $20 \sim 1,000 \text{ g/g}$ 、保水量／吸水量が $0.55 \sim 1.00$ 、及びゲル弾性率が $2 \times 10^3 \sim 12 \times 10^3 \text{ N/m}^2$ である吸水性樹脂。

【発明の効果】

【0005】

本発明の土嚢袋は下記の効果を奏する。

（1）膨潤速度の速い特定の吸水性樹脂を用いるので素早く膨潤して土嚢となるので、使い勝手がよい。

（2）土嚢を積み重ねて加圧されても土嚢からの吸水性樹脂のゲル漏れ、ヌメリもなく取り扱いやすい。

（3）吸水膨潤した土嚢の上面及び下面は平面状であり積み重ねやすく、積み重ねても安定しており、多量の水の場合でも崩れにくい。

（4）土嚢の上面及び下面は平面状であり、同じ形状のものを積み重ねた時に土嚢と土嚢との隙間が少なく、間から水が漏れにくい。

（5）土嚢が直方状や立方状になるとさらに積み重ねが安定して、積み重ねた時に土嚢と土嚢との隙間がさらに少なく、間から水が漏れにくい。

（6）使用前の土嚢袋は薄いので保管がしやすく、軽いので持ち運びが容易である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0006】

本発明において、吸水性樹脂（A）としては、例えば下記の（1）～（5）で挙げられるものの中で、平均粒子径が $100 \sim 850 \mu\text{m}$ 、膨潤速度が50秒以下、吸水量が $20 \sim 1,000 \text{ g/g}$ 、保水量／吸水量が $0.55 \sim 1.00$ 、及びゲル弾性率が 2×10

$3 \sim 12 \times 10^3 \text{ N/m}^2$ を満たすものが挙げられる。

(1) デンプン又はセルロース等の多糖類 (イー 1) 及び／若しくは単糖類 (イー 2) と水溶性単量体及び／若しくは加水分解により水溶性となる単量体から選ばれる 1 種以上の単量体 (ロ) と、架橋剤 (ハ) とを必須成分として重合させ、必要により加水分解を行うことにより得られる吸水性樹脂。

(イー 1) としてはショ糖、セルロース、CMC、デンプン等が挙げられ、(イー 2) としてはペンタエリスリトール、ジグリセリン、ソルビトール、キシリトール、マンニトール、ジペンタエリスリトール、グルコース、フルクトース等が挙げられる。

【0007】

(ロ) としては例えば、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基を有するラジカル重合性水溶性単量体及びそれらの塩、及び水酸基、アミド基、3 級アミノ基、第 4 級アンモニウム塩基を有するラジカル重合性水溶性単量体等が挙げられる。

カルボキシル基を有するラジカル重合性水溶性単量体としては、例えば不飽和モノ又はポリ (2 価～6 価) カルボン酸 [(メタ) アクリル酸 (アクリル酸及び／又はメタクリル酸をいう。以下同様の記載を用いる)、マレイン酸、マレイン酸モノアルキル (炭素数 1～9) エステル、フマル酸、フマル酸モノアルキル (炭素数 1～9) エステル、クロトン酸、ソルビン酸、イタコン酸、イタコン酸モノアルキル (炭素数 1～9) エステル、イタコン酸グリコールモノエーテル、ケイ皮酸、シトラコン酸、シトラコン酸モノアルキル (炭素数 1～9) エステル等] 及びそれらの無水物 [無水マレイン酸等] 等が挙げられる。

【0008】

スルホン酸基を有するラジカル重合性水溶性単量体としては、例えば、脂肪族又は芳香族ビニルスルホン酸 (ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、ビニルトルエンスルホン酸、スチレンスルホン酸等)、2-ヒドロキシ-3-(メタ) アクリロキシプロピルスルホン酸、(メタ) アクリルアルキルスルホン酸 [(メタ) アクリル酸スルホエチル、(メタ) アクリル酸スルホプロピル等]、(メタ) アクリルアミドアルキルスルホン酸 [2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等] 等が挙げられる。

リン酸基を有するラジカル重合性水溶性単量体としては、例えば、(メタ) アクリル酸ヒドロキシアルキルリン酸モノエステル [2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリロイルホスフェート、フェニル-2-アクリロイルロキシエチルホスフェート等] 等が挙げられる。

上記カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基を含有する水溶性単量体の塩 [例えばアルカリ金属塩 (ナトリウム塩、カリウム塩等)、アルカリ土類金属塩 (カルシウム塩、マグネシウム塩等)、アミン塩もしくはアンモニウム塩等] 等が挙げられる。

【0009】

アミド基含有モノマー [例えば (メタ) アクリルアミド等]、3 級アミノ基含有モノマー [例えばジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、ジエチルアミノエチル (メタ) アクリルアミド等]、第 4 級アンモニウム塩基含有モノマー [例えば上記 3 級アミノ基含有モノマーの 4 級化物 (メチルクロライド、ジメチル硫酸、ベンジルクロライド、ジメチルカーボネート等の 4 級化剤を用いて 4 級化したもの) 等]、エポキシ基含有モノマー [例えばグリシジル (メタ) アクリレート等]、その他モノマー [4-ビニルピリジン、ビニルイミダゾール、N-ビニルピロリドン等] 等が挙げられる。

これらは 2 種以上併用してもよい。これらの内で好ましい水溶性単量体は、カルボキシル基を有するラジカル重合性水溶性単量体及びその塩であり、より好ましくは不飽和モノ又はポリカルボン酸及びその塩であり、特に好ましくは (メタ) アクリル酸及びその塩である。

【0010】

(ハ) としては、例えば、ラジカル重合性不飽和基を 2 個以上有する架橋剤、ラジカル重合性不飽和基と反応性官能基とを有する架橋剤、反応性官能基を 2 個以上有する架橋剤等が挙げられる。

ラジカル重合性不飽和基を 2 個以上有する化合物の具体例としては、N, N'-メチレ

ンビス（メタ）アクリルアミド、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、グリセリン（ジ又はトリ）アクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリアリルアミン、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、テトラアリロキシエタン及びペンタエリスリトールトリアリルエーテル等が挙げられる。

【0011】

（イ）、（ロ）の官能基と反応し得る官能基を少なくとも1個有し、且つ少なくとも1個のラジカル重合性不飽和基を有する化合物〔例えばヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、グリシジル（メタ）アクリレート、等〕が挙げられる。

（イ）、（ロ）の官能基と反応し得る官能基を2個以上有する化合物の具体例としては、多価アルコール（例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン等）、アルカノールアミン（例えば、ジエタノールアミン等）、及びポリアミン（例えば、ポリエチレンジアミン等）等が挙げられる。

これらの架橋剤は2種類以上を併用しても良い。これらのうち好ましいものは、ラジカル重合性不飽和基を2個以上有する共重合性の架橋剤であり、更に好ましくはN, N'-メチレンビスアクリルアミド、エチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラアリロキシエタン、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル、トリアリルアミンである。

（イ）、（ロ）及び（ハ）の割合、吸水性樹脂の製造法は特に限定されない。吸水性樹脂の具体例としては特開昭52-25886号、特公昭53-46199号、特公昭53-46200号及び特公昭55-21041号公報に記載されているものが挙げられる。

【0012】

（2）上記（イ）と（ロ）とを重合させたもの（デンプン-アクリロニトリルグラフト共重合体の加水分解物、セルロース-アクリロニトリルグラフト共重合体の加水分解物等）；

（3）上記（イ）の架橋物（カルボキシメチルセルロースの架橋物等）；

（4）上記（ロ）と（ハ）との共重合体（架橋されたポリアクリルアミドの部分加水分解物、架橋されたアクリル酸-アクリルアミド共重合体、架橋されたポリスルホン酸塩（架橋されたスルホン化ポリスチレン等）、架橋されたポリアクリル酸塩/ポリスルホン酸塩共重合体、ビニルエステル-不飽和カルボン酸共重合体ケン化物（特開昭52-14689号及び特開昭52-27455号公報に記載されているもの等）、架橋されたポリアクリル酸（塩）、架橋されたアクリル酸-アクリル酸エステル共重合体、架橋されたイソブチレン-無水マレイン酸共重合体、架橋されたポリビニルピロリドン、及び架橋されたカルボン酸変性ポリビニルアルコール）；並びに、

【0013】

（5）自己架橋性を有する上記（ロ）の重合体（自己架橋型ポリアクリル酸塩等）；が挙げられる。以上例示した吸水性樹脂は2種以上併用してもよい。

これらの吸水性樹脂のうち、好ましいものは、（1）、（4）として例示したもののうち、架橋ポリアクリルアミド共重合体、架橋されたポリアクリル酸（塩）、架橋されたアクリル酸-アクリル酸エステル共重合体、及び架橋されたカルボン酸変性ポリビニルアルコールである。

中和塩の形態の吸水性樹脂である場合の塩の種類及び中和度については特に限定はないが、塩の種類としては好ましくはアルカリ金属塩、より好ましくはナトリウム塩及びカリウム塩であり、酸基に対する中和度は好ましくは50～90モル%であり、より好ましくは60～80モル%である。

【0014】

上記（1）、（4）として例示したものの場合、架橋剤の使用量は、水溶性単量体と架橋剤の合計質量に基づいて、好ましくは0.001～5質量%であり、より好ましくは0

。0.5～2質量%、特に好ましくは0.1～1質量%である。架橋剤の量が0.001質量%より少ない場合は、吸水性樹脂の重要な機能である吸水・保水能力が小さくなり、吸水後のゲルは水可溶性成分を多く含みやすく、残存する水溶性単量体量も多くなる。更に、重合後の含水ゲル状重合体の乾燥性が低下し、生産性が非効率的である。一方5質量%を超える場合、逆に架橋が強くなりすぎ、吸水・保水能力が低下し、吸収速度も遅くなる。

【0015】

吸水性樹脂の製造に当たり、重合方法については特に限定されず、水溶液重合法、逆相懸濁重合法、噴霧重合法、光開始重合法、放射線重合法などが例示される。

好ましい重合方法は、ラジカル重合開始剤を使用して水溶液重合する方法である。この場合のラジカル重合開始剤の種類と使用量、ラジカル重合条件についても特に限定はなく、通常と同様にできる。なお、これらの重合系に、必要により各種添加剤、連鎖移動剤（例えばチオール化合物等）等を添加しても差し支えない。

【0016】

重合して得られる吸水性樹脂の含水ゲル状重合体を乾燥後、粉碎し、さらに必要により粒度調整して得られる吸収剤粒子の表面近傍を、カルボキシル基等の酸基及び／又はその塩基と反応しうる官能基を少なくとも2個有する架橋剤で表面架橋して吸水性樹脂とすることもできる。

このような表面架橋型の吸水性樹脂は、常圧下だけでなく加圧下においても吸収性能と吸収速度に優れ、かつゲル強度も大きくなるので、本発明に好適である。

【0017】

表面架橋に使用する架橋剤としては、従来から使用されている公知の架橋剤が適用できる。具体的な例としては、1分子中にエポキシ基を2～10個有するポリグリシジルエーテル化合物〔エチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリン-1,3-ジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコール（重合度2～100）ジグリシジルエーテル、ポリグリセロール（重合度2～100）ポリグリシジルエーテル等〕；2価～20価のポリオール化合物〔グリセリン、エチレングリコール、ポリエチレングリコール（重合度2～100）等〕；2価～20価のポリアミン化合物（エチレンジアミン、ジエチレントリアミン等）；分子量200～500,000のポリアミン系樹脂（ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン樹脂、ポリアミンエピクロルヒドリン樹脂等）、アルキレンカーボネイト〔エチレンカーボネイト等〕、アジリジン化合物、オキサゾリン化合物、ポリイミン化合物等が挙げられる。

これらのうちで好ましいものは、比較的低い温度で表面架橋を行わせることができるという点で、ポリグリシジルエーテル化合物、ポリアミン系樹脂及びアジリジン化合物である。

【0018】

表面架橋における架橋剤の量は、架橋剤の種類、架橋させる条件、目標とする性能等により種々変化させることができるため特に限定はないが、吸水性樹脂に対して好ましくは0.001～3質量%であり、より好ましくは0.01～2質量%であり、特に好ましくは0.05～1質量%である。架橋剤の量が0.001質量%未満では表面架橋を行わない吸水性樹脂と性能面で大差はない。一方、3質量%を越えると、吸収性能が低下する傾向にあり好ましくない。

【0019】

また、乾燥や粉碎については以下の通りである。水溶液重合の場合は、例えば重合した含水ゲルをミートチョッパーやカッター式の粗砕機である程度細分化あるいはヌードル化し、必要によりアルカリ金属塩水酸化物を添加して含水ゲルの中和を行った後、透気乾燥や通気乾燥等の方法で行う。これらの中で、透気乾燥は短時間で効率的な乾燥が行えるため好ましい。一方、逆相懸濁重合の場合の含水ゲルの乾燥方法は、重合した含水ゲルと有機溶媒をデカンテーション等の方法で固液分離した後、減圧乾燥（減圧度；100～50,000Pa程度）や該通気乾燥を行うのが一般的である。水溶液重合における含水ゲル

の他の乾燥方法としては、例えば、特公平8-28216号公報記載のドラムドライヤー上に含水ゲルを圧縮延伸して乾燥する接触乾燥法等があるが、含水ゲルは熱伝導が悪いため、乾燥を行うためにドラム上等に含水ゲルの薄膜を作成する必要がある。乾燥温度は、使用する乾燥機や乾燥時間等により種々異なるが、好ましくは、50～150℃、より好ましくは80～130℃である。乾燥時間も、使用する乾燥機の機種及び乾燥温度等により異なるが、好ましくは5～300分、より好ましくは、5～120分である。このようにして得られた架橋重合体の乾燥物は、必要により粉碎して粉末化する。粉碎方法は、通常の方法でよく、例えば衝撃粉碎機（ピンミル、カッターミル、スキレルミル、ACMパルパライザー等）や空気粉碎（ジェット粉碎機等）で行うことができる。必要により乾燥した乾燥粉末は、必要により所望のスクリーンを備えた篩い機（振動篩い機、遠心篩い機等）を用いて、所望の粒径の乾燥粉末を採取することができる。

【0020】

このようにして得られる吸水性樹脂は、その平均粒子径が通常100～850 μm であり、好ましくは100～700 μm である。平均粒子径が100 μm 未満であると、吸水前に吸水性樹脂粒子が土嚢袋から漏れやすく、又、吸水時、いわゆる「ママコ」になりやすく膨潤速度が遅くなる。850 μm を超えると膨潤速度が遅くなる。上記の様に平均粒子径は粉碎及び篩いによりコントロールできる。また逆相懸濁重合の場合は重合条件によりコントロールすることもできる。平均粒子径は質量平均粒子径を意味し、質量平均粒子径は、通常の篩い法により得られる架橋重合体の各粒度分布を横軸が粒子径、縦軸が質量基準の含有量の対数確率紙にプロットし、全体の質量の50%をしめるところの粒子径を求める方法により測定する。

【0021】

吸水性樹脂の膨潤速度は50秒以下である。好ましくは5～40秒以下であり、より好ましくは5～35秒以下である。膨潤速度が50秒を超えると水が浸入するのを素早く止められない。5秒未満は現実にはできにくい。

〔膨潤速度の測定法〕

吸水性樹脂粉末を30メッシュ通過、140メッシュ残りに篩い分級したものを測定サンプルとする。100mlのビーカーに50mlの生理食塩水（0.9質量%塩化ナトリウム水溶液、25℃）を入れ、マグネチックスターラー600rpmで攪拌する。次にサンプル2.00gを渦中に入れる。投入後、サンプルが吸水膨潤するに従って、渦が弱くなり消えてしまい液面が水平になる。投入後から液面が水平になるまでに要した時間（秒）を膨潤速度とする。

膨潤速度の向上は、吸水性樹脂粒子の表面積を上げたり（例えば、真球状よりも不定形状）、シリカ粉末等を配合して水がより早く吸水性樹脂に接近しやすくなるようにすることで可能である。

【0022】

吸水量は通常20～1,000g/gであり、好ましくは80～600g/gである。吸水量が20g/g未満であると吸水後十分な土嚢袋の容積が確保できずより多くの土嚢袋が必要となり、1,000g/gを超えると吸水後のゲルが柔らかくなり土嚢袋を積み重ねた時の安定性が低下する。吸水量は上記の吸水性樹脂の種々の製造条件によりコントロールできる。

保水量/吸水量の比は通常、0.55～1.00であり、好ましくは0.65～1.00である。保水量/吸水量の比が0.55未満であると土嚢袋を積み重ねた時に離水し、崩れたりして安定性が不良となる。保水量/吸水量の比はモノマーの種類や架橋条件等によりコントロールできる。

【0023】

前記吸水性樹脂は、上記物性に加えて更にクリープメーターによるその生理食塩水吸液のゲル弾性率が $2 \times 10^3 \sim 12 \times 10^3 \text{ N/m}^2$ 、好ましくは $2.2 \times 10^3 \sim 6 \times 10^3 \text{ N/m}^2$ である。 $2 \times 10^3 \text{ N/m}^2$ 未満であると、土嚢袋を積み重ねた際の重さによりゲルの変形が生じ、ゲルが漏れやすくなったり、土嚢が崩れやすくなる。 12×10

3 N/m^2 を超えると吸水膨潤した土嚢が硬くなりすぎて土嚢を並べた際に隙間ができやすく水漏れが生じやすくなる。ゲル弾性率は例えば重合条件（分子量と架橋度のバランス）等によって達成することができる。ゲル弾性率は吸水性樹脂の膨潤ゲルに一定の荷重（応力）をかけたときの瞬間圧縮変形量によって決められる弾性率のことであり、測定法は後記する。

【0024】

水可溶性成分含量は好ましくは30質量%以下であり、より好ましくは10質量%以下であり、特に好ましくは5質量%以下である。水可溶性成分含量が30質量%以下であると水可溶性成分が布を通して土嚢袋表面に現れにくく、ヌメリ感が出にくく取り扱い易い。水可溶性成分含量は重合条件によりコントロールできる。吸水性樹脂中の水可溶性成分含量を下げる方法としては、例えば吸水性樹脂の分子量を上げる方法が好ましく、重合密度を下げる方法、架橋密度を上げる方法等をとることにより達成できる。

【0025】

吸水性樹脂が水溶性単量体の架橋重合体であって、その吸水性樹脂中の残存水溶性単量体量（例えばアクリル酸）は500ppm以下であるのが好ましく、より好ましくは200ppm以下であり、特に好ましくは100ppm以下である。500ppm以下であると皮膚刺激に対して敏感な人でも吸水性樹脂に接した場合に皮膚が痒くなったりしにくい。残存水溶性単量体量（例えばアクリル酸）を下げる方法としては、還元性物質を重合後に添加する方法が効果大きい、重合条件、例えば上記の吸水性樹脂の分子量を上げる方法によっても達成ができる。還元性物質としては、亜硫酸ソーダ、アスコルビン酸、アミン類（アンモニア、モノエタノールアミン等）等が挙げられる。使用量は吸水性樹脂に対して好ましくは0.001～5質量%である。

【0026】

また前記吸水性樹脂は、上記物性に加えて更に耐吸湿ブロッキング性を好ましくは9%以下、より好ましくは7%以下にすることにより、土嚢袋として長時間保管しても湿度による固まりが少なくなる。固まりが少ないと十分な膨潤速度と吸水量等を発揮することができる。耐吸湿ブロッキング性の測定法は後記する。

【0027】

耐吸湿ブロッキング性は粒子の表面架橋やブロッキング防止剤を配合することによって向上できる。ブロッキング防止剤としては、例えばシリカ、タルク、酸化チタン、炭酸カルシウム等の無機系ブロッキング防止剤、粒径100 μm 以下のポリウレタン樹脂、エポキシ系樹脂、ポリ（メタ）アクリレート系樹脂等の有機系ブロッキング防止剤等が挙げられる。上記の記載した以外は平均粒子径は好ましくは1～500 μm である。配合量は好ましくは吸水性樹脂100質量部に対して50質量部以下、より好ましくは30質量部以下である。配合は吸水性樹脂製造の任意の段階でできる。好ましくは重合後である。

【0028】

本発明における吸水性樹脂（A）を入れる土嚢袋は、柔軟性があり、且つ透水性がある透水性シートで製造される。透水性シートとはシートに最初から孔があり水が通るシートの他に、孔があるシートを水溶性シートでラミネートして水溶性シートが水に溶解してすぐに孔があいた状態になり透水性を有するものとなるものも含む。孔の大きさは水が通れば特に限定はないが、好ましくは0.1～5mm、特に好ましくは0.1～3mmである。透水性は100mlの25℃のイオン交換水が100 cm^2 の面積を通過する時間（秒）で表すと好ましくは30秒以下であり、より好ましくは15秒以下であり、特に好ましくは5秒以下である。

透水性シートの形態としては例えば編布、織布、不織布等の布帛；ポリエチレン、ポリプロピレン等のシートに微細な孔を数多く開けたもの等やメッシュフィルム等が挙げられる。透水性シートの厚みは0.1～5mmが好ましい。材質としては例えばポリエステル、ナイロン、アクリル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等及びその変性物等の合成樹脂又は繊維、レーヨン、アセテート等の半合成繊維、綿、羊毛、絹、パルプ繊維等の天然繊維等及びこれらの混紡、混織品等すべての繊維素材が適用できる。上記の透

水性を有しない袋の場合は、水を注入できる開閉部を設けることにより、土嚢が形成できる。開閉部の大きさは特に限定はない。

【0029】

本発明の土嚢袋の形状は、吸水膨潤した際に上面及び下面が略平面状を示してなるものである。上面及び下面が略平面状を示すものなら限定はないが、上面及び下面が同じ形状、大きさを示すものが好ましい。上面及び下面の形は、円形、楕円形、四角形、三角形等任意の形でよい。特に好ましくは四角形（正方形、長方形、菱形、台形等）であり、最も好ましくは正方形、長方形である。側面がある場合の側面は吸水膨潤した時に上と下を繋ぐ線は直線状が好ましく、より好ましくは側面も平面状である。全体の形状としては、より好ましくは土嚢袋が吸水膨潤した際に直方状又は立方状の形状を示してなるものである。土嚢袋の製造法としては、最終的に上記の形状になれば限定はないが、上記の透水性シートを土嚢袋の上面と下面用、及び側面用に裁断して加工する。加工の方法としては、透水性シートの材質にもよるが縫製、ヒートシール、接着剤によるシール等がある。完全シールする前に前記の吸水性樹脂を土嚢袋に封入しておく。土嚢袋の大きさは特に限定されないが、好ましくは20～50cm×40～80cmに10～30cmの高さのもの、好ましくは30～45cm×45～70cmに15～25cmの高さのものである。

またこの袋体には表面に滑り止めを設ければ、土嚢袋を積み重ねた場合に土嚢袋同士の滑りによる崩れを防止することができる。滑り止めの具体的な形態としては天然ゴム又は合成ゴム製の円形の突起を一定間隔で並べる、ゴム製の板を貼り付けたもの等の方法がある。実用新案登録第3083868号に記載されているものが適用できる。

【0030】

吸水性樹脂を上記の土嚢袋に入れる場合は、(a) 直接吸水性樹脂の粉末を入れる場合と(b) 吸水性樹脂を透水性の袋に予め入れたいわゆるゲル化材（土嚢袋よりは小さい）を土嚢袋に入れる場合がある。好ましくは(b)である。

(a) の場合は、例えば上記シートで袋の一端を開けた土嚢袋を形成し、その中に吸水性樹脂を入れた後袋を閉じる方法で製造できる。土嚢袋は水で膨潤した後も破れないことが必要であるため、この場合は通常土嚢袋は縫製、接着等で閉じられる。

【0031】

(b) の場合、ゲル化材の袋は例えば水崩壊性の袋であってもよいし、水溶性の袋であってもよいし、閉じられた部分が水によって開封される袋であってもよい。水崩壊性の袋を形成する水崩壊性紙としては、例えば紙のパルプ繊維同士を水溶性若しくは親水性の糊料、水膨潤性ポリマー等で接着させて水との接触によりパルプ繊維同士がバラバラに崩壊する様にした紙（三島製紙社製の「ディゾルボWA」等）、さらにこれにヒートシール剤を併用して成形加工性（熱接着性）を加味した紙（三島製紙社製の「ディゾルボWAP」等）等が挙げられ、これらの紙は吸水により崩壊するスピードが速いものである。

【0032】

水溶性の袋を形成する水溶性のシート（フィルム）としては、水溶性ポバールフィルム、澱粉フィルム、カラギーナンフィルム等後記の水溶性高分子で形成されるシート（フィルム）が挙げられ、水崩壊性紙より水溶解（崩壊）速度は劣るものの、乾燥状態でのシート（フィルム）強度が大きいものである。また、上記水崩壊性紙と水溶性フィルムを貼り合わせたラミネートシートを用いることもでき、これは少なくとも1種以上の、上記水崩壊性紙及び水溶性フィルムを接着、ラミネートしたもの（上記「ディゾルボWA」にポバールフィルムを貼り合わせた三島製紙社製の「ディゾルボWAL」等）が挙げられ、これらのラミネートシートは水への溶解（崩壊）性が速く且つフィルム強度がより大きくすることが出来る。さらに閉じられた部分が水によって開封され得る袋としては袋の少なくとも一部が水溶性高分子でシールされ、袋が透水性を有するもの（シート等）であればよい。透水性を有するシートの材質としては前記したものと同じでよい。好ましくは綿、麻、パルプ繊維、ナイロン等の親水性の材質である。

【0033】

閉じられた部分が水によって開封される袋の場合は、透水性シートの少なくとも一部を

水溶性高分子でシールする。すなわち、シール部分のシートの間に水溶性高分子を存在させた後シールした袋である。

水溶性高分子としては、シールによりシートを接着した後水溶性であれば特に限定はないが、好ましくは重量平均分子量 1,000~100 万、より好ましくは 2,000~50 万、特に好ましくは 5,000~20 万のものが挙げられる。重量平均分子量が 1,000 以上であると接着強度が十分で運搬時や作業時にシール部分が剥がれてしまうことがない。100 万以下であると水に溶解するのが遅くならずゲル化の時間が遅くならない。具体的には下記の (1)~(3) のものが挙げられる。

【0034】

(1) 合成高分子

ポリビニルアルコール（ポバール；鹼化度は水に溶解すれば限定はないが、好ましくは 70~95 モル%であり、特に好ましくは 75~90 モル%）、ポリアクリルアミド、水溶性アクリル樹脂（アクリル酸ナトリウム、アクリル酸ヒドロキシエチル等の水溶性モノマーの単独又は共重合体）、水溶性ポリウレタン樹脂（イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等のポリイソシアネートと分子量 400~4,000 のポリエチレンオキシド等のポリオール等の反応物等）、水溶性エポキシ樹脂（分子量 400~4,000 のポリエチレンオキシド等のポリオールとエチレングリコールジグリシジルエーテル等のポリエポキシドとの反応物等）、ポリエチレンイミン、ポリエチレンオキシド、ポリビニルピロリドン等；

(2) 半合成高分子

カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース系；酸化澱粉、変性澱粉等の澱粉系等；

(3) 天然高分子

コーンスターチ、小麦澱粉、タピオカ澱粉、馬鈴薯澱粉等の澱粉系；こんにゃくマンナン、ペクチン等の糖類；ふのり、寒天、アルギン酸ナトリウム等の海藻類；アラビアゴム、グアーガム、ローカストビーンガム、カラギーナン、トロロアオイ、トラガントガム等の植物粘質物；デキストラン、プルラン等の微生物による粘質物；にかわ、ゼラチン、カゼイン等のタンパク質等；

これらの内、好ましくは合成高分子であり、特に好ましくはポリビニルアルコールである。

【0035】

これらの材質が用いられるシールの形態としては例えば水溶性フィルム、水溶性コーティング剤、糊剤から選ばれるものが挙げられる。好ましくは水溶性フィルム、水溶性コーティング剤であり、特に好ましくは水溶性フィルムである。

水溶性フィルムとしては、水溶性の熱可塑性フィルムが好ましい。材料の重量平均分子量は好ましくは 5,000~100 万、特に好ましくは 1 万~50 万である。シートの厚みは特に限定はないが、好ましくは $10\ \mu\text{m}$ ~4 mm、特に好ましくは $50\ \mu\text{m}$ ~2 mm である。水溶性コーティング剤としては、重量平均分子量は好ましくは 1,000~50 万、特に好ましくは 5,000~20 万の水溶性高分子が使用できる。水溶性接着剤もこの中に包含される。コーティング剤の濃度は刷毛、ローラー等で塗布できれば限定はないが、好ましくは 10~100 質量%である。コーティング剤を希釈する際に溶剤（トルエン、キシレン等の芳香族系、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系、酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル系、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール系等）や水が使用できる。粉末を塗布して熱溶解して接着してもよい。また、樹脂は非反応型であってもウレタンやエポキシ等の反応型であってもよい。コーティング剤の塗布量は固形分の重量で、好ましくは $0.1\sim50\ \text{g}/\text{m}^2$ 、特に好ましくは $0.2\sim20\ \text{g}/\text{m}^2$ である。糊剤としては、重量平均分子量は好ましくは 800~30 万、特に好ましくは 3,000~15 万の水溶性高分子である。

糊剤の濃度、塗布量等もコーティング剤と同じでよい。

【0036】

上記のゲル化材の作製方法は特に限定はない。ゲル化材用の袋はシートを二枚重ねてシールし袋状にしてもよいし、三枚以上重ねて袋状にしてもよい。一部が開いた最初から袋状のものに吸水性樹脂を入れた後開いた部分をシールして袋にしてもよい。水崩壊性、水溶性シート（フィルム）等を使用すると袋の表面が崩壊（溶解）するのでシールは縫製、接着であってもよいが、水溶性高分子を使用して袋にする場合はシートの一部を除きシールした後吸水性樹脂を入れその後残りの部分をシールする方法、シートの上に吸水性樹脂を置きその周囲をシールしてしまう方法等が挙げられる。

水溶性高分子でシールする場合は、ゲル化材の輸送時や取り扱い時にシール部分が剥がれない程度にシールされていれば特に限定はないが、通常ヒートシール（熱融着）、圧接着等で行われる。熱融着の温度は50～300℃、好ましくは70～200℃である。圧接着の圧力は0.1～10 kg/cm²であり、好ましくは0.5～5 kg/cm²である。これらの内、好ましくはヒートシールである。通常は加圧下でヒートシールが行われる。条件は上記と同じでよい。これらのシールによってシート間の上記の水溶性高分子で二枚のシートを接着する。シートの接着強度は0.1 kgf/25 mm以上であり、好ましくは0.2 kgf/25 mm以上である。輸送時や取り扱い時にシール部分が剥がれない程度に接着すればよい。接着強度は下記の方法で測定できる。

〔接着強度〕 接着強度測定装置で剥離強度（180°ピール剥離強度、引っ張り速度100 mm/分、単位；kgf/25 mm）を測定する。

【0037】

水溶性フィルム若しくはコーティング剤を使用する場合は、シートの片面にフィルムを貼り合わせ若しくはコーティングした後、シートのフィルム若しくはコーティング面を内側にしてシールするか、一枚のシートのフィルム若しくはコーティング面を内側にして一方のシートと合わせシールしてもよい。また、シートの間にフィルムを挿入しシールしてもよいし、コーティングの場合コーティング面が乾燥する前にシールしてもよい。糊剤の場合もコーティングと同様であるが、特にシール部のみ糊剤を塗布するのが好ましい。シートの上に糊剤を挿入するか片方か両方のシートに糊剤を塗布した後シートの糊剤塗布面を合わせシールする。これらの方法を結合させることも可能である。これらの内、好ましくはフィルムを貼り合わせたシート同士、又はコーティングしたシート同士を合わせてシールする方法である。これらの方法は作業性の面でも効率的である。

【0038】

シートは吸水性樹脂を入れた後、周囲をシールされ袋となるが、袋のシールされる全外周の長さの内、本発明の水溶性高分子でシールされる部分の占める割合は袋の全外周長さの25%以上が好ましく、50%以上がさらに好ましく、75%以上が特に好ましい。最も好ましくは100%である。25%以上であればシール部が開封後吸水性樹脂が外部に出る時間が少なくなるからである。水溶性高分子でシールされてない残りの外周部分は水溶性高分子でないシール材（通常のポリエチレンシート、ポリプロピレンシート等）でシールされるか縫製してもよいが特に限定はない。シールの中は取り扱い時に吸水性樹脂が袋から洩れなければ特に限定はないが、好ましくは1～30 mmであり、特に好ましくは5～15 mmである。

【0039】

ゲル化材の袋に使用される全シートの面積の内、透水性シートの占める面積は25%以上が好ましく、50%以上がさらに好ましく、75%以上が特に好ましい。最も好ましくは100%である。25%以上であれば吸水性樹脂がすばやく吸水する水の量が十分に速く供給される。袋に使用される透水性シート以外のシートはここでいう透水性を持たないシートを指し、前記の水が通る穴を有さないものであり、穴があり通気性があっても水を通さないものをいう。材質は透水性シートのもと同じでよい。

ゲル化材の袋、シート形状は用途に応じて作製すればよく、円形、四角形（長方形、正方形、菱形、台形等）、三角形等任意の形でよく特に限定はないが通常四角形である。大きさも特に限定されないが、好ましくは四角形（特に長方形等）の1辺が5～30 cm、特に好ましくは7～20 cmである。1辺が5 cm以上であればゲル化材を生産する場合

の効率もよく、30 cm以下であると大きすぎて取り扱いが困難になることもない。

ゲル化材の1個の袋に挿入される吸水性樹脂の量は好ましくは0.01~0.5 g/cm²であり、より好ましくは0.05~0.4 g/cm²であり、特に好ましくは0.1~0.35 g/cm²である。

このゲル化材を水性液状物に浸漬すれば、接着剤としての水溶性高分子が水に溶解し始め、同時に透水性シートを通して袋に侵入した水を吸水性樹脂が吸水膨潤し、その結果膨潤圧によってシートの接着面を押し広げシール部が容易に開封されることになる。シール部が開封されると吸水性樹脂が袋の外部に出て一気に吸水膨潤し水性液状物をゲル化させるという効果を奏する。

【0040】

土嚢袋に入れる吸水性樹脂又はゲル化材に入れる吸水性樹脂に加えて、必要に応じて、消臭剤、芳香剤、殺菌剤、防かび剤、防腐剤、消泡剤〔アルコール系消泡剤、脂肪酸エステル系消泡剤、リン酸エステル系消泡剤、金属石鹸系消泡剤、鉱物油系消泡剤、ポリエーテル系消泡剤、シリコーン系消泡剤等〕、発泡剤〔炭酸アンモニア、重炭酸ソーダ、ニトロユリア等の無機系発泡剤、ジニトロソペンタメチレンテトラミン、ベンゼンスルホニルヒドラジド、p-トルエンスルホニルヒドラジド、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスホルムアミド等の有機系発泡剤等〕、ブロッキング防止剤〔例えばシリカ、タルク、酸化チタン、炭酸カルシウム等の無機系ブロッキング防止剤、粒子径10 μm以下の熱硬化性ポリウレタン樹脂、グアナミン系樹脂、エポキシ系樹脂、熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂、ポリ(メタ)アクリレート樹脂等の有機系ブロッキング防止剤等〕、界面活性剤、脱酸素剤〔黄リン、アルカリ性ピロガロール等の還元剤等〕、増量剤(CMC等)等を添加することができる。添加量は吸水性樹脂の吸水膨潤を妨げない範囲であれば特に限定はないが、好ましくは吸水性樹脂100質量部に対して50質量部以下、より好ましくは20質量部以下、特に好ましくは10質量部以下である。

【0041】

上記土嚢袋にはゲル化材を好ましくは1~10個、より好ましくは1~6個、特に好ましくは1~4個含むものである。土嚢袋の中にゲル化材を同じ間隔で両面テープで固定すると運搬時にゲル化材が動かず偏ることがなく、使用時に均一なゲル化となる。固定の間隔は好ましくは1~15 cm、特に好ましくは3~10 cmである。ゲル化材が土嚢袋の面積に占める割合は好ましくは10~70%であり、特に20~50%が好ましい。また、吸水性樹脂の粉末を土嚢袋に入れた場合の様に土嚢袋からの洩れも生じにくい。このような土嚢袋は、土嚢袋を水に漬け、吸水膨潤させて重量が20 kg増加するまでの時間が5分以下であることが好ましい。5分以下であれば水が浸入するのを素早く止めることができる。

【0042】

本発明において、土嚢袋は通常の土嚢と同様な使い方でよいが、水を吸収する迄は薄い袋であり、水を吸収して初めて土嚢の役目をなす。例えば洪水、大雨等に際して、堤防、ビル、家屋等を守るために雨水の侵入防止として好適に使用できる。ここで水性液状物としては含水液状物であればよく、特に限定はない。液状物中の混雑物としては、砂、粘土、砂利、無機の酸化物、水酸化物、ゴム、プラスチック片、ガラス片、木くず、繊維くず、カーボン、炭水化物、タンパク質、固形脂肪、微生物、肉片、生物の死骸等の固形物や、水以外の有機溶剤、脂肪油、鉱油、石油、活性剤等の液状物が混合されていてもよい。

液状物の水の割合は特に限定はないが、好ましくは50質量%以上である。該水性液状物の具体例としては、雨水、水道水、井戸水、河川水、池・湖沼水、海水、泥水等の一般水；鉱山、土木・建築工事現場、紙パルプ工場、繊維・染色工場、機械・金属加工工場、鉱石精練工場、化学工場、電気・電子関連工場、病院等の医療産業施設、食品加工工場、窯業、浄水場、下水処理場、家庭等から発生するヘドロ状の排水・廃液等が挙げられる。該液状物は静止した状態のものでもよいし、流動している状態のものでもよい。

【実施例】

【0043】

以下の各実施例及び比較例において、各物性測定方法及び評価の基準は次の通りである。

。[平均粒子径] 前記の方法に同じ。

[膨潤速度] 前記の方法に同じ。

[吸水量]

250メッシュナイロンネット製、サイズ10×20cm、ヒートシール幅5mm以内のティーバッグ状パッケージと、純水を準備する。吸水性樹脂をJIS標準篩いでふるい分けし、30～100メッシュの粒径のものを採取して測定試料とする。

試料0.20gをティーバッグ状パッケージへ投入し、それを純水中に、ティーバッグ状パッケージの底から約15cmを浸す。1時間放置後にティーバッグ状パッケージを引き上げ、垂直に吊るして15分間水切りする。重量(Ag)を測定する。試料を入れない空のティーバッグ状パッケージを使用して同様の操作を行い重量(Bg)を測定する。測定は各3回行い平均する。吸水量(g/g) = $(A - B) / 0.2$ より計算する。

【0044】

[保水量]

150G(1, 100rpm, $r = 10\text{cm}$)の遠心力が発揮できる遠心分離器を準備する。遠心分離器に吸水量測定後の試料入りティーバッグ状パッケージをセットし、それと対角線上に空のティーバッグ状パッケージをセットし、150G×90秒遠心分離する。各々のティーバッグ状パッケージの重量を測定し、保水量(g/g) = $(A - B) / 0.2$ より計算する。

【0045】

[ゲル弾性率]

26～30メッシュの篩いで篩別した吸水性樹脂を生理食塩水で50倍に膨潤させ、クリップメーターで測定する。コンピューターのクリーブ解析プログラムにより下記測定条件に設定する。

(i) 初期高さ(H_0)の条件設定: 0.01mm

(ii) 圧縮時高さ($H_0 - h_1$)の測定条件: 0.01mm

(iii) 荷重(応力): 30g

(iv) プランジャー降下速度(初期高さ測定時及び圧縮時): 1mm/sec

(v) 断面積

支持テーブルの中央に膨潤サンプル0.20±0.10gを平坦(一層になるように)に置き、測定する。測定は3回行い平均する。弾性率は下式によって求める。

$$\text{弾性率 } E_0 = P_0 / h_1 / H_0 \quad (\text{N/m}^2)$$

$$\text{ここで、応力 } P_0 = F \times 9.8 / S \quad (\text{N/m}^2)$$

$$\text{荷重 } F = 30\text{g}$$

$$\text{断面積 } S = V_0 / (H_0 - h_1)$$

$$\text{サンプル体積 } V_0 = \text{サンプル重量 } W_0$$

$$\therefore \text{弾性率 } E_0 = 2940 \times H_0 \times (H_0 - h_1) / W_0 \times h_1$$

【0046】

[水可溶性成分含量]

試料10.00gを吸水量に対して過剰量の純水に入れ、24時間攪拌する。その後、液を濾過し母液をエバポレーターで濃縮した後、120℃の恒温槽で蒸発乾固させる。測定に使用した試料の量に対する蒸発残分の割合を質量%で計算する。

【0047】

[残存水溶性単量体量]

(試料溶液の作成) 300mlのビーカーに吸水性樹脂1gを入れ、0.9%の食塩水249gを加えてマグネチックスターラーで3時間攪拌する。濾紙で吸水ゲルを濾別した後の濾液を試料溶液とした。

(測定) 試料溶液を液体クロマトグラフィーに注入して残存水溶性単量体のピークの面積を求める。別に既知の濃度の水溶性単量体溶液から検量線(水溶性単量体量とピークの

面積との関係)を作成し、この検量線から残存水溶性単量体量を求めた。

【0048】

[耐吸湿ブロッキング性]

吸水性樹脂 5.0 g をアルミカップにとり、ほぼ均一に拡げ、これを温度 30 ± 0.5 °C、相対湿度 $80 \pm 1\%$ に調整した恒温恒湿槽に入れ 3 時間放置する。アルミカップを取り出し、小型 JIS 篩い (12 メッシュ) 上で、アルミカップを逆さにして吸水性樹脂を取り出す。この際にアルミカップに付着しているものも出来るだけ形を崩さないようにする。小型 JIS 篩いを緩やかに 5~6 回転振とうさせ、篩い上の吸水性樹脂を篩いおとす。篩い上に残った吸水性樹脂のブロッキング物の重量を測定し、全吸水性樹脂 (5.0 g) 量に対する質量%で表す。

【0049】

[製造例 1]

1 リットルのビーカーに、アクリル酸 230 g、48% の水酸化ナトリウム水溶液 133 g、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル 1.0 g、及び水 636 g を添加し 10 °C に冷却した。この溶液を、断熱重合槽に入れ、窒素を通じて溶液の溶存酸素を 0.1 ppm (オリエント電気社製、商品名: 溶存酸素計 DO220PB で測定) とした後、35% の過酸化水素水 0.023 g、L-アスコルビン酸 0.00575 g、及び過硫酸カリウム 0.23 g を添加した。該添加後、約 30 分で重合反応が開始し、約 2 時間後に最高温度 72 °C に到達した。更に、この温度で 5 時間熟成させて重合を完結させた。得られた重合体は、含水ゲル状を有していた。この重合体をニーダー (入江商会社製、商品名: BENCH KNEADER PNV-1; 回転数 70 rpm) で約 2 時間攪拌して細断し、更に 50% の水酸化ナトリウム水溶液 35.5 g を配合し、ニーダーで約 2 時間攪拌して混合した。引き続き 110 °C で加熱乾燥した後、粉碎して平均粒子径 $370 \mu\text{m}$ (日機装社製、商品名: マイクロトラック FRA 粒度分析計で測定) であって、膨潤速度が 28 秒、吸水量が 550 g/g 、保水量/吸水量が 0.78、及びゲル弾性率が $5 \times 10^3 \text{ N/m}^2$ 、水可溶性成分含量が 7 質量%、残存水溶性単量体量が 85 ppm、耐湿ブロッキング性が 7% の吸水性樹脂 A (i) を得た。

【0050】

[製造例 2]

製造例 1 において、乾燥・粉碎後に微粉碎シリカ (「サイリシア 250」: 富士シリシア化学社製、平均粒子径 $2.7 \mu\text{m}$) 2.5 g を添加し、ナウターミキサーで均一に混合して平均粒子径 $370 \mu\text{m}$ 、膨潤速度が 21 秒、吸水量が 550 g/g 、保水量/吸水量が 0.78、及びゲル弾性率が $5 \times 10^3 \text{ N/m}^2$ 、水可溶性成分含量が 7 質量%、残存水溶性単量体量が 85 ppm、耐湿ブロッキング性が 3% の吸水性樹脂 A (ii) を得た。

【0051】

[製造例 3]

1 リットルのビーカーに、アクリル酸 0.29 g (0.04 mol)、48% の水酸化ナトリウム水溶液 0.33 g、50% アクリルアミド水溶液 278.4 g (1.96 mol)、水 278 g を添加し、5 °C に冷却した。この溶液を、断熱重合槽に入れ、窒素を通じて溶液の溶存酸素量を 0.1 ppm とした後、35% の過酸化水素水 0.0001 g、L-アスコルビン酸 0.00005 g 及び 4,4'-アゾビス (4-シアノバレリクアシッド) 0.025 g を添加した。約 30 分後重合が開始し、約 5 時間後に最高到達温度約 75 °C に到達して重合が完結して、含水ゲル状の重合物が得られた。

このゲルを、ミートチョッパーで細分化した後、バンド乾燥機 (透気乾燥機、井上金属株式会社製) を用いて 120 °C で 1 時間乾燥し、粉碎して平均粒子径 $500 \mu\text{m}$ の未架橋の乾燥粉末を得た。この未架橋の乾燥粉末 100 g をステンレスのバットに 3 mm の厚みで入れ、160 °C の循環乾燥機で 120 分加熱して熱架橋させて、平均粒子径が $360 \mu\text{m}$ 、膨潤速度が 32 秒、吸水量が 88 g/g 、保水量/吸水量が 0.82、及びゲル弾性率が $5.2 \times 10^3 \text{ N/m}^2$ 、水可溶性成分含量が 5 質量%、残存水溶性単量体量が 98

p p m、耐湿ブロッキング性が9%の吸水性樹脂A (i i i) を得た。

【0052】

[製造例4]

吸水性樹脂粉末として、平均粒子径が $200\mu\text{m}$ 、膨潤速度が26秒、吸水量が 100g/g 、保水量/吸水量が0.7、及びゲル弾性率が $5\times 10^3\text{N/m}^2$ 、水可溶性成分含量が1.5質量%、残存水溶性単量体量が50 p p m、耐湿ブロッキング性が6.5%の吸水性樹脂A (i v) を準備した。

【0053】

[比較製造例1]

吸水性樹脂粉末として、平均粒子径が $600\mu\text{m}$ 、膨潤速度が70秒、吸水量が 900g/g 、保水量/吸水量が0.8、ゲル弾性率が $1.8\times 10^3\text{N/m}^2$ 、水可溶性成分含量が48.0質量%、アクリル酸含量が700 p p m、耐吸湿ブロッキング性が10%のアクリル酸ソーダの吸水性樹脂A (v) (シリカ非含有、表面未架橋型) を準備した。

【0054】

[比較製造例2]

アクリル酸30gを容量100mlのフラスコに入れ、氷冷しながら攪拌下に22.6質量%の水酸化ナトリウム水溶液58.7gを滴下して、アクリル酸の80%を中和させた。次いで、これに過硫酸カリウム0.1gを加え、攪拌して室温で溶解させた。別に、予め系内を窒素ガス置換した還流冷却器付きの500mlフラスコにシクロヘキサン163.4g及びソルビタンモノラウレート1.9gを仕込み、室温で攪拌して界面活性剤を溶解させた後、前記のフラスコ内容物を滴下して懸濁させた。再び系内を窒素ガスで十分に置換した後、昇温して油浴温度を $55\sim 60^\circ\text{C}$ に保持しながら、3時間反応させた。生成した重合液を減圧下で蒸発乾固することにより、微粒状の乾燥ポリマーを得た。平均粒子径が $250\mu\text{m}$ 、膨潤速度が65秒、吸水量が 120g/g 、保水量/吸水量が0.88、ゲル弾性率が $7\times 10^3\text{N/m}^2$ 、水可溶性成分含量が20質量%、アクリル酸含量が150 p p m、耐吸湿ブロッキング性が4%の吸水性樹脂A (v i) を得た。

【0055】

[製造例5]

ポリプロピレン製の不織布(目付: 200g/m^2)で、上面、下面用 $30\text{cm}\times 50\text{cm}$ 2枚、側面用 $20\text{cm}\times 170\text{cm}$ を裁断し、上下両面にはそれぞれ直径1cmの円形状の天然ゴムが突起状(高さ2~3mm)に400個付着する様溶着させ、一部開口部を残して直方状袋に縫製した。

【0056】

[比較製造例3]

上記直方状の土嚢袋に代えて $45\text{cm}\times 60\text{cm}$ の大きさの麻袋(約300g)製の側面のない通常の土嚢用の袋を準備した。

【0057】

[実施例1~4]

上記製造例1~4で得られた吸水性樹脂A (i) ~A (i v) 200gを製造例5で得た直方状袋に封入して直方状の土嚢袋B (i) ~B (i v) を得た。

【0058】

[実施例5]

乾式パルプ不織布(ハビックス社製、ハビックス JS45HD-W)に厚さ 30μ のポバール(PVA)フィルム(クラレ社製、CP-1220T10、鹸化度87~89%)をラミネートしたシート(a)を $10\times 15\text{cm}$ の大きさの長方形に切り、これをPVAフィルム側を重ねて3方の端(辺)をヒートシールして袋を作った。この中に吸水性樹脂A (i) 50gを入れ、次いで開口部をヒートシール(密封)してゲル化材を作製した。実施例1と同様の製造例5で得た直方状袋にゲル化材4個を等間隔に離して入れ、両面テープで固定した後開口部を縫製して直方状の土嚢袋B (v) を得た。

【0059】

[比較例 1～2]

実施例 1 において吸水性樹脂 A (i) に替えて比較製造例 1～2 で得られた吸水性樹脂 A (v) ～A (v i) を用いた以外は実施例 1 と同様にして直方状の土嚢袋 B (v i) ～B (v i i) を得た。

【0060】

[比較例 3]

実施例 1 において上記直方状の土嚢袋に代えて、比較製造例 3 で得られた側面のない通常の土嚢用の袋を用いた以外は実施例 1 と同様にして土嚢袋 B (v i i i) を得た。

【0061】

[試験例]

上記実施例 1～5 の土嚢袋 B (i) ～B (v) 、比較実施例 1～3 の土嚢袋 B (v i) ～B (v i i i) について下記の試験を行った。その結果を表 1 に示す。

【0062】

[試験方法]

(i) 土嚢の膨潤時間：水 70 L が入った水槽 (50 cm×70 cm×30 cm (高さ)) の中に土嚢袋を浸けて約 20 kg に吸水膨潤するまでの時間 (分) を測定した。

(i i) ヌメリ感：(i) の吸水膨潤後、表面を手で触って土嚢袋表面のヌメリ感の有無を調べた。

○：袋の表面がヌルツとしなかった。

×：袋の表面がヌルツとした。

(i i i) ゲルの漏れ：(i) の吸水膨潤後、水槽から土嚢を取り出し、3 段積みにしたときの最下段の袋についてゲルの漏れの有無を調べた。

○：袋の表面にゲルの漏れがなかった。

×：袋の表面にゲルがはみ出していた。

(i v) 3 段積みの安定性：縦長方向に 2 列、3 段積みを 1 面として 4 面に囲い (計 24 個使用)、その中に 2 cm φ のホースの先端を囲った中の底までつけて、30 L/m i n の流量で水が上から溢れる状態になるまで注水したときの土嚢袋の崩れの有無及び土嚢の間からの水の漏れを調べた。 (「図 4」参照)

(崩れ) ○：崩れなかった。 ×：土嚢が動き崩れた。

(漏れ) ○：水漏れが僅か。 ×：水漏れが激しい。

【0063】

【表1】

	土嚢袋	土嚢の膨 潤時間 (分)	ヌメリ感	ゲルの漏 れ	3 段積みの 安定性と水漏れ	
					安定性	水漏れ
実施例 1	B (i)	4	○	○	○	○
実施例 2	B (ii)	3	○	○	○	○
実施例 3	B (iii)	5	○	○	○	○
実施例 4	B (iv)	3	○	○	○	○
実施例 5	B (v)	4	○	○	○	○
比較例 1	B (vi)	13	×	×	×	○
比較例 2	B (vii)	12	×	○	○	×
比較例 3	B (viii)	4	○	×	×	×

【産業上の利用可能性】

【0064】

本発明の土嚢袋は、洪水、大雨等に際して、堤防、ビル、家屋等を守るために雨水の侵入防止用として好適に使用できる。また、水道水、井戸水、河川水、池・湖沼水、海水、泥水等の一般水；鉱山、土木・建築工事現場、紙パルプ工場、繊維・染色工場、機械・金属加工工場、鉱石精練工場、化学工場、電気・電子関連工場、病院等の医療産業施設、食品加工工場、窯業、浄水場、下水処理場、家庭等から発生するヘドロ状の排水・廃液等の侵入防止にも適用できる。

【図面の簡単な説明】

【0065】

【図1】本発明による土嚢袋の形状例を示しており、上方から見た斜視図である。

【図2】(イ) (ロ) 本発明による土嚢袋の保管時と使用時の形状を示す斜視図で、(イ)は保管時の状態で、(ロ)は使用時の状態を示している。

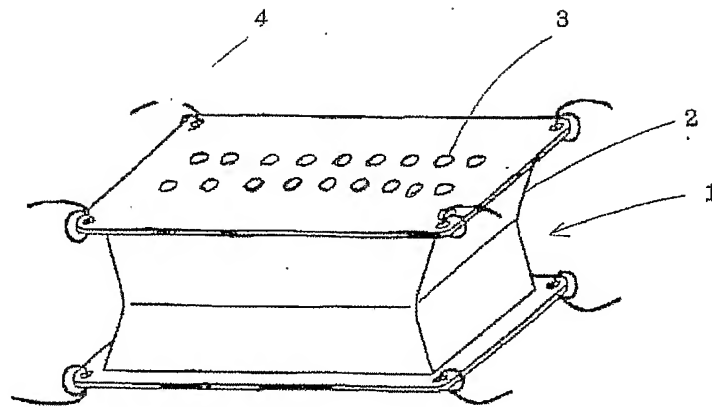
【図3】縦長方向に2列、3段積みをも1面として4面に囲い（計24個使用）、その中に2cmφのホースの先端を囲った中の底までつけて、水を流す状態である。

【符号の説明】

【0066】

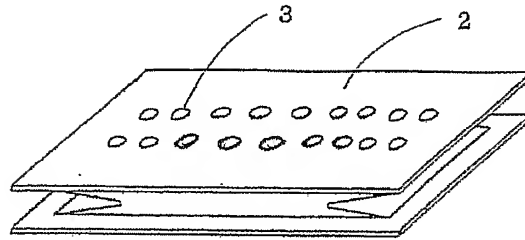
- 1 土嚢袋
- 2 袋体
- 3 滑り止め
- 4 紐
- 5 水
- 6 ホース

【書類名】 図面
【図 1】

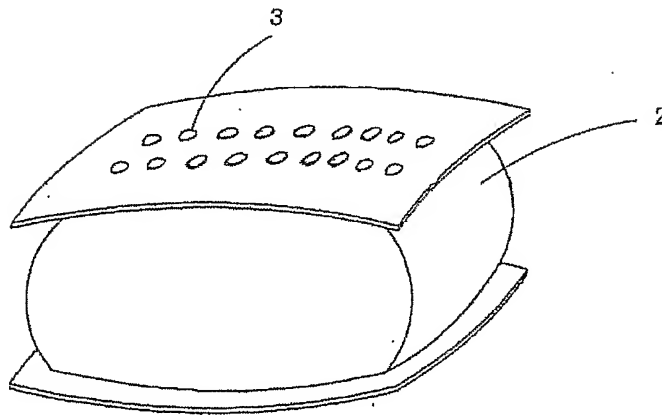


【図 2】

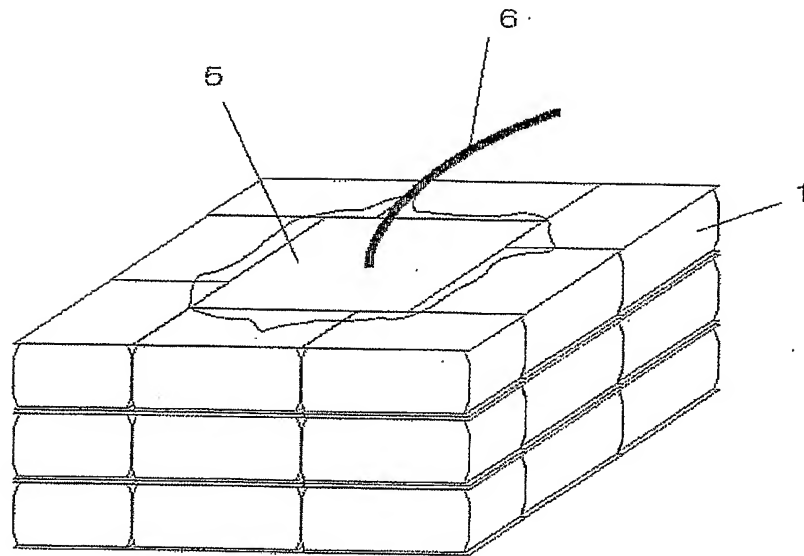
(イ)



(ロ)



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

素早く吸水膨潤して使い勝手がよく、積み重ねた状態で安定で、土嚢と土嚢との隙間から水が漏れにくい土嚢袋を提供する。

【解決手段】

粉末状及び／又は粒状の下記吸水性樹脂（A）を封入してなり、吸水膨潤した際に上面及び下面が略平面状を示してなることを特徴とする土嚢袋である。

吸水性樹脂：平均粒子径が $100 \sim 850 \mu\text{m}$ 、膨潤速度が50秒以下、吸水量が $20 \sim 1,000 \text{ g/g}$ 、保水量／吸水量が $0.55 \sim 1.00$ 、及びゲル弾性率が $2 \times 10^3 \sim 12 \times 10^3 \text{ N/m}^2$ である吸水性樹脂。

【選択図】

図1。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 4 - 0 2 4 0 3 1
受付番号	5 0 4 0 0 1 6 0 1 3 0
書類名	特許願
担当官	第二担当上席 0 0 9 1
作成日	平成 1 6 年 2 月 1 0 日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成16年 1月30日
-------	-------------

特願 2 0 0 4 - 0 2 4 0 3 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 2 8 8]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

京都府京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1

氏 名

三洋化成工業株式会社

特願 2 0 0 4 - 0 2 4 0 3 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[5 0 2 0 3 4 5 5 6]

1. 変更年月日

2 0 0 2 年 1 月 2 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

富山県高岡市野村 1 6 3 6 番地の 4

氏 名

木田 博之